

7H<sub>2</sub>O (Röntgeninterferenzen beider Hydrate s. Original). Beim Erhitzen gibt PbBr<sub>2</sub>·7PbO·5H<sub>2</sub>O unter 250°C kein H<sub>2</sub>O ab und verliert bei 250°C sein gesamtes Kristallwasser. PbBr<sub>2</sub>·7PbO·7H<sub>2</sub>O gibt bei 125°C 2 mol H<sub>2</sub>O/mol PbBr<sub>2</sub>·7PbO·7H<sub>2</sub>O ab und zeigt dann die gleichen Röntgeninterferenzen wie PbBr<sub>2</sub>·7PbO·5H<sub>2</sub>O, bei 250°C wird das restliche Kristallwasser abgegeben, F. W. LAMB, L. M. NIEBYLSKI (*l. c.* S. 518).

Lead(II)  
Bromate  
Hydrate  
Preparation

### Blei(II)-bromathydrat Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

**Darstellung** aus 30°C warmer wss. Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Lsg., zu der unter starkem Rühren wss. NaBrO<sub>3</sub>-Lsg. von gleicher Temp. zugegeben wird. Nach Absetzen des Nd. und Abkühlen der Lsg. wird mehrmals durch Dekantieren gewaschen und filtriert. Auf dem Filter wird mit H<sub>2</sub>O, 95%igem Äthanol und mit absol. Äther gewaschen. Trocknen erfolgt im Vak. über Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei gewöhnl. Temp.; Trocknung durch Erhitzen führt leicht zu explosionsartiger Zers., F. H. MACDOUGALL, E. J. HOFFMAN (*J. Phys. Chem.* **40** [1936] 317/31, 317), s. auch C. LÖWIG (*Das Brom und seine chemischen Verhältnisse*, Heidelberg 1829, S. 127), W. BÖTTGER (*Z. Physik. Chem.* **46** [1903] 521/619, 577). Bei der Darst. sollte nicht von Pb-Acetat ausgegangen werden, wie sie beispielsweise bei W. K. LEWIS (*Diss. Breslau* 1908, S. 27) angegeben ist, weil sich hierbei hochexplosives Blei(II)-bromatacetat bildet. Wenn aber von Bleiacetat ausgegangen werden soll, ist wie folgt zu verfahren: Eine heiße Lsg. von 175 g KBrO<sub>3</sub> in 1.5 l H<sub>2</sub>O wird mit einer Lsg. von 260 g Bleiacetat und 175 g Eisessig in 2 l H<sub>2</sub>O vermischt. Die Lsg. muß zunächst klar bleiben, andernfalls hat sich schon Blei(II)-bromatacetat gebildet, das durch Erhitzen der Mischung zersetzt werden muß. Nach Filtrieren wird abgekühlt, mit wenigen Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O-Kristallen angeimpft und durch Reiben mit dem Glasstab an der Gefäßwandung die Krist. eingeleitet. Nach 12std. Stehen in der Kälte wird abgesaugt, der Nd. wiederholt mit kaltem H<sub>2</sub>O gewaschen, bis er frei von K<sup>+</sup> und Essigsäure ist. Trocknen über H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bei gewöhnl. Temp., E. GÜNZEL, E. MARCUS (*Z. Angew. Chem.* **38** [1925] 929/30). — Fällt aus konz. Lsgg. von löslichen Pb-Salzen bei Zugabe von gelösten Bromaten, C. RAMMELBERG (*Ann. Physik. Chem.* [2] **52** [1841] 79/97, 96). — Freie Bldg.-Enthalpie ΔG = -11.95 kcal/mol für die Bldg. aus den Elementen unter Standardbedingungen für das wasserfreie Salz, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, I. HALOW, V. B. PARKER, S. M. BAILEY, R. H. SCHUMM (*Natl. Bur. Std. [U.S.] Tech. Note* 270-2 [1965] 19).

Physical  
Properties

**Physikalische Eigenschaften.** Kleine glänzende Kristalle, C. RAMMELBERG (*l. c.*). Monoklin, beob. Formen {110} und {011}, a:b:c = 1.1621:1:1.2092, β = 87°32', spezif. Gew. bei 12.5°C 5.572, A. EPPLENER (*Z. Krist.* **30** [1899] 118/75, 133/4). Entropie 15.51 cal·mol<sup>-1</sup>·grd<sup>-1</sup> unter Standardbedingungen, N. P. ZUK (*Zh. Fiz. Khim.* **28** [1954] 1690/7, 1693). Mittlere spezif. magnet. Susz. -0.2462 × 10<sup>-6</sup>, M. PRASAD, S. S. DHARMATTI, D. D. KHANOLKAR (*Proc. Indian Acad. Sci. A* **26** [1947] 328/39, 329). Zeigt starke Ramanfrequenz bei 762 cm<sup>-1</sup>, O. THEIMER (*Monatsh. Chem.* **81** [1950] 301/12, 306). Keine Tribolumineszenz, M. TRAUTZ (*Z. Physik. Chem.* **53** [1905] 1/111, 49).

Chemical  
Reactions

**Chemisches Verhalten.** An Luft beständig, C. RAMMELBERG (*l. c.*). Blei(II)-bromatacetat-freies Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O ist rein und auch roh eine ungefährliche Subst., die erst bei 180°C unter Entw. von Br<sub>2</sub>-Dämpfen sich zu zersetzen beginnt und bei gewöhnl. Temp. weder durch Reiben noch durch Schlag zur Explosion gebracht werden kann. Im Gemisch mit oxydablen Stoffen wie S, C oder organ. Subst. wird es empfindlich gegen Reibung und Schlag und ist besonders leicht zur Explosion zu bringen, wenn es durch Blei(II)-bromatacetat verunreinigt ist, E. GÜNZEL, E. MARCUS (*Z. Angew. Chem.* **38** [1925] 929/30).

Aqueous  
Solution

**Wäßrige Lösung.** Bldg.-Enthalpie für Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -40.4, freie Bldg.-Enthalpie für\*Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> -11.95, für PbBrO<sub>3</sub><sup>+</sup> -7.9 kcal/mol und Standardentropie für Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 80.5 cal·mol<sup>-1</sup>·grd<sup>-1</sup> jeweils für 1 molare Lsg. unter Standardbedingungen, D. D. WAGMAN, W. H. EVANS, I. HALOW, V. B. PARKER, S. M. BAILEY, R. H. SCHUMM (*Natl. Bur. Std. [U.S.] Tech. Note* 270-1 [1965] 19). — Spezif. Leitf. 0.04635 Ω<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup> bei 19.94°C in gesätt. Lsg., W. BÖTTGER (*Z. Physik. Chem.* **46** [1903] 521/619, 577). — 1 Tl. Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O löst sich bei gewöhnl. Temp. in 75 Tl. H<sub>2</sub>O, C. RAMMELBERG (*Ann. Physik. Chem.* [2] **52** [1841] 79/97, 96). 1000 ml Lsg. enthalten bei 19.94°C 13.37 g = 0.0289 mol, W. BÖTTGER (*l. c.*), bei 25°C 0.03437 mol, D<sub>4</sub><sup>25</sup> = 1.0112, F. H. MACDOUGALL, E. J. HOFFMAN (*J. Phys. Chem.* **40** [1936] 317/31, 317). Löslichkeitsprod. 1.6 × 10<sup>-4</sup>, N. P. ZUK (*Zh. Fiz. Khim.* **28** [1954] 1690/7, 1693).

Nonaqueous  
Solution

**Nichtwäßrige Lösung.** Dissoziationsgrad α für die Dissoz. Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> = PbBrO<sub>3</sub><sup>+</sup> + BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>, stöchiometr. Akt.-Koeff. γ, Dichte D für die Lsgg. von Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in wss. Lsgg. der Nitrate von Li, Na, K, Sr, Ca und Pb bei 25°C (Werte in Auswahl):

LiNO <sub>3</sub> in mmol/l . . . . .	49.25	98.73	204.9	301.2	393.3	492.9	581.5	775.1	4970.3
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	3.849	4.224	4.874	5.365	5.800	6.206	6.517	7.225	19.30
D . . . . .	1.0135	1.0158	1.0244	1.0293	1.0348	1.0399	1.0446	1.0549	1.2562
α . . . . .	0.5043	0.5369	0.5870	0.6192	0.6434	0.6655	0.6828	0.7117	
γ . . . . .	0.325	0.295	0.255	0.231	0.213	0.198	0.188	0.169	
NaNO <sub>3</sub> in mmol/l . . . . .	48.33	101.3	199.1	296.3	393.8	489.2	587.4	965.5	7177.0
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	38.84	43.17	49.84	55.80	61.44	64.30	71.12	88.99	341.6
D . . . . .	1.0141	1.0184	1.0266	1.0334	1.0424	1.0465	1.0564	1.0837	1.4824
α . . . . .	0.5137	0.5523	0.6036	0.6397	0.6683	0.6959	0.7121	0.7667	
γ . . . . .	0.321	0.289	0.249	0.222	0.201	0.191	0.172	0.136	
KNO <sub>3</sub> in mmol/l . . . . .	48.83	99.34	195.6	295.0	390.1	485.7	578.4	767.1	2642.3
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	39.24	43.78	51.04	57.98	63.96	70.03	75.77	87.34	173.2
D . . . . .	1.0156	1.0181	1.0286	1.0378	1.0456	1.0547	1.0608	1.0776	1.2220
α . . . . .	0.5222	0.5610	0.6162	0.6569	0.6878	0.7129	0.7330	0.7662	
γ . . . . .	0.318	0.284	0.243	0.213	0.192	0.175	0.161	0.138	
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l . . . . .	6.271	21.56	51.62	121.5	335.2	576.4	952.4	1380.5	3195.0
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	35.65	39.21	42.98	53.87	74.97	94.73	119.4	143.5	211.8
D . . . . .	1.0099	1.0135	1.0195	1.0313	1.0643	1.0997	1.1457	1.2090	1.4215
α . . . . .	0.475	0.514	0.549	0.630	0.726	0.780	0.825	0.852	
Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l . . . . .	5.566	10.31	50.20	99.44	197.5	580.4	944.6	1778.9	2870.4
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	35.81	37.02	44.55	51.80	63.39	97.39	124.9	176.5	222.8
D . . . . .	1.0117	1.0129	1.0226	1.0332	1.0548	1.1301	1.1971	1.3438	1.5261
α . . . . .	0.476	0.490	0.563	0.617	0.680	0.785	0.831	0.880	
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l . . . . .	4.947	9.921	19.90	49.81	99.40	197.8	580.4	947.0	1380.7
Pb(BrO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> in mmol/l. . . . .	33.71	33.32	32.58	31.61	31.45	32.64	41.02	50.46	61.83
D . . . . .	1.0104	1.0118	1.0132	1.0219	1.0356	1.0643	1.1735	1.2786	1.4011

F. H. MACDOUGALL, E. J. HOFFMAN (*l. c.* S. 319/21).

### Basische Blei(II)-bromate.

**Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub>(?)**. Zu einer Lsg. von 0.005 bis 0.02 mol Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 200 ml H<sub>2</sub>O werden 0.01 bis 0.02 mol PbO zugegeben und bis zum völligen Auflösen gekocht. Nach dem Erkalten fällt das Salz in silberglänzenden, unregelmäßig begrenzten Blättchen aus, R. WEINLAND, F. PAUL (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **129** [1923] 243/62, 245, 256).

**2Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3Pb(OH)<sub>2</sub>(?)**. Zu einer heißen Lsg. von 0.05 mol Pb(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> in 250 ml H<sub>2</sub>O wird eine Lsg. von 15.1 g NaBrO<sub>3</sub> in 100 ml H<sub>2</sub>O gegeben und die Mischung filtriert. Nach dem Abkühlen fallen silberglänzende, sechsseitige Blättchen aus. Das Salz kann als Mischung aus Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · Pb(OH)<sub>2</sub> und Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3Pb(OH)<sub>2</sub> angesehen werden, R. WEINLAND, F. PAUL (*l. c.*).

**Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2Pb(OH)<sub>2</sub>(?)**. Zu der heißen Lsg. von 0.05 mol Pb(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2Pb(OH)<sub>2</sub> in 300 ml H<sub>2</sub>O wird eine Lsg. von 15.1 g NaBrO<sub>3</sub> in 200 ml H<sub>2</sub>O zugegeben. Nach 12std. Stehen ist das Salz in halbkugelförmigen Drusen von lichterorange gefärbten Nadeln auskristallisiert. Einer anderen Darst. zufolge werden 8.9 g PbO und 9.6 g Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 200 ml H<sub>2</sub>O bis zur völligen Auflösung gekocht. Nach dem Erkalten liegt das Salz als schwach gelbstichiges Pulver von mikroskopisch erkennbaren regelmäßigen, länglich sechsseitigen Tafeln vor, R. WEINLAND, F. PAUL (*l. c.* S. 255, 256).

**Pb(BrO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 3Pb(OH)<sub>2</sub>**. Durch Behandeln von frisch hergestelltem Pb(OH)<sub>2</sub> mit 0.066 n NH<sub>4</sub>BrO<sub>3</sub>-Lsg. wird ein schweres weißes Pulver von mikroskopisch erkennbaren abgerundeten Kristallkörnchen erhalten. Beim Erhitzen ziemlich heftige Rk., wobei die Masse dunkel, beim Glühen gelb wird, D. STRÖMHOLM (*Z. Anorg. Allgem. Chem.* **38** [1904] 429/55, 441).

### Das System PbBr<sub>2</sub>-PbF<sub>2</sub>

In diesem System, dessen Zustandsdiagramm in Fig. 74, S. 376, dargestellt ist, treten außer den Ausgangsverbb. PbBr<sub>2</sub> und PbF<sub>2</sub> die bei 561°C kongruent schmelzende Verb. PbFBr mit 50 Mol-% PbF<sub>2</sub> und die bei 585°C sich peritektisch bildende Verb. PbBr<sub>2</sub> · 4PbF<sub>2</sub> mit 80 Mol-% PbF<sub>2</sub> auf. Das Eutektikum zwischen PbBr<sub>2</sub> und PbFBr liegt bei 349°C und 7.5 Mol-% PbF<sub>2</sub>, das Eutektikum zwi-

Lead(II)  
Oxide  
Bromates

The PbBr<sub>2</sub>-  
PbF<sub>2</sub>  
System